

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003122025 A**

(43) Date of publication of application: **25.04.03**

(51) Int. Cl

G03F 7/38

G03F 7/00

G03F 7/004

G03F 7/039

(21) Application number: **2001317122**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **15.10.01**

(72) Inventor: **SERIKAWA TAKESHI**

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE
PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING
PLATE**

resistance or the like before development, which has favorable solubility and excellent latitude for development during developing to form an image, and which can form a favorable image.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such a manufacture method that enables to efficiently and continuously manufacture with high productivity a positive photosensitive lithographic printing plate which is suitable for the scanning recording method with an IR laser beam, which has stability with time, namely a stabilized state of storage property, scratch

SOLUTION: The method features that a positive photosensitive lithographic printing plate having a photosensitive layer containing a photo-thermal conversion substance and an alkali-soluble organic polymer substance having a phenolic hydroxyl group is subjected to steam treatment for within 60 seconds.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-122025

(P2003-122025A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F	7/38	5 0 1	G 0 3 F
	7/00	5 0 3	7/38
	7/004	5 0 5	7/00
	7/039	5 0 1	7/004
			7/039
			5 0 5
			5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全16頁)

(21)出願番号 特願2001-317122(P2001-317122)

(22)出願日 平成13年10月15日(2001.10.15)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 芹川 健

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA13 AB03 AC08 AD03

CB29 CB45 CB52 CC20 FA01

FA03 FA17

2H096 AA07 BA09 BA11 BA16 DA10

EA04 CA08 JA02

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性平版印刷版の作製方法

(57)【要約】

【課題】 赤外線レーザ光ビームの走査記録方式に適合し、経時安定性、即ち保存性、耐傷性等の現像前の状態が安定なものとなり、画像形成時の現像の際、感光層露光部の溶解性が良く、現像許容性に優れ、良好な画像を形成し得るポジ型感光性平版印刷版を、高い生産性で、効率よく連続製造が可能な作製方法を提供する。

【解決手段】 光熱変換物質及びフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質を含有する感光層を有するポジ型感光性平版印刷版に、60秒以内の蒸気処理を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光熱変換物質及びフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質を含有する感光層を有するポジ型感光性平版印刷版に、60秒以内の蒸気処理を行うことを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の作製方法。

【請求項2】 光熱変換物質及びフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質を含有する感光性組成物の塗布液を、支持体上に塗布・乾燥後、連続して蒸気処理を行うことを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性平版印刷版の作製方法。

【請求項3】 蒸気処理後、更に乾燥を行うことを特徴とする請求項1または2記載のポジ型感光性平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷マスターとして使用できるポジ型感光性平版印刷版の作製方法に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性平版印刷版の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できる様になっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】 赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等（光熱変換物質）とを必須成分とし、光熱変換物質等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱により光熱変換物質等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。例えば特開平6-43633号公報には、特定のスクリリウム色素に光酸発生剤およびバインダーを組合せた感光材料が開示されている。更にこれに類する技法として赤外線吸収色素、潜伏性ブレンステッド酸、レゾール樹脂およびノボラック樹脂を含む感光層を半導体レーザ等により像状に露光し平版印刷版を作製する技術が提案されており（特開平7-20629号公報）、更に、前記潜伏性ブレンステッド酸に代えS-トリアジン化合物を用いる技術も開示されている（特開平7-271029号公報）。

【0004】 これら従来の方法は、実用上、感度や保存性が必ずしも充分ではなく、更に製版工程時において露光後のプレヒート（加熱処理）が必要であり、作業時

間および機器のスペースならびに設備コストにおいて問題があった。またプレヒートの温度が感度や耐刷性、耐薬性に大きく影響するため、ユーザーでの温度管理が厳しく求められた。こういった問題を解決すべく加熱処理の要らない熱変換型のポジ型感光性平版印刷版として、特開平8-207013号公報が提案されており、ノボラック樹脂とシアニン色素ならびに溶解抑制スルホン酸エステル類の組み合わせによるアルカリ性現像液に不溶解な感光層膜を形成し、レーザを走査することにより可溶性に変化させ画像を形成するという技術も開示されている。また、これと同様な技術が、WO97/39384にも開示されている。

【0005】 従来のレーザー露光ポジ型感光性平版印刷版は、上述のように、光酸発生剤等を感光剤に配合し、レーザ光のエネルギーを用いて添加剤を化学変化させることによって感光層の溶解性を上げる方法が採用されているのに対し、特開平8-207013号公報に開示されたポジ型感光性平版印刷版は、感光層のアルカリ可溶性が、レーザー光照射によって生じる熱そのものによって増大することが最大の特徴であり、感光層のアルカリ可溶性が増大する際に、実質的に化学変化を生じないものである。また、溶解抑制剤その他の添加剤に、紫外線（UV）非感光性のものを使用すれば、感光層がUVに非感光となり、白色灯下でも作業を行うことができるという利点を有する。

【0006】 しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版用原版では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。光エネルギーを熱に変換して熱により化学変化を進める場合、照射時間が極めて短いことから、光熱変換物質の添加量を増加して熱変換量を多くしようとすると、感光層の表面近傍で光が吸収されてしまい、内部の層では、光は、減衰するため反応が極端に悪くなる。その結果、溶解スピードが膜の下層部に向かって減衰してしまい照射部全体の溶解時間は促進されず感度を上げることに対し限界が生じるという問題があった。

【0007】 この問題に対し該感光層の膜厚を薄くすることが考えられるが、熱変換型の感光層の場合、薄くしきすぎると支持体等への熱拡散量が増えるため逆に感度が低下する問題があった。

【0008】 更に、現像ラチチュードについて、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版用原版材料においては、光熱変換物質（赤外線吸収剤等）は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版用原版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂とし

て、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、といった問題を抱えていた。特に耐薬品性や耐刷性を向上させるために感光層の中のバインダー成分（高分子物質）の分子量等を変更するとアルカリ溶解性が悪くなり現像性に難を与えた。このように常に該耐薬品性および保存性ならびに耐刷性は、感度や現像性といった性能に対して相反し、ポジ型感光性平版印刷版として要求される性能としては、満足いくものではなかった。

【0009】更に上記のような問題を解決するため、特開2001-133965号公報において、支持体上に感光性組成物を塗布した後、エージング工程として、水分含有量が1～7重量%である保護材と重ね合わせた状態で、加熱下に保持する等の処理を好ましくは10時間以上処理することにより、感光層中に拡散反応する水分を供給する方法が考案されているが、エージング処理に長時間を要し、生産性の面で問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の問題を解決することであり、赤外線レーザ光ビームの走査記録方式に適合し、経時安定性、即ち保存性、耐傷性等の現像前の状態が安定なものとなり、画像形成時の現像の際、感光層露光部の溶解性が良く、現像許容性に優れ、良好な画像を形成し得るポジ型感光性平版印刷版を提供することである。本発明の他の目的は、高い生産性で、効率よく連続製造が可能なポジ型感光性平版印刷版の作製方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の作成方法を採用することにより、上記課題が解決されることを見出した。即ち本発明は以下の通りである。

(1) 光熱変換物質及びフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質を含有する感光層を有するポジ型感光性平版印刷版に、60秒以内の蒸気処理を行うことを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の作製方法。

(2) 光熱変換物質及びフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質を含有する感光性組成物の塗布液を、支持体上に塗布・乾燥後、連続して蒸気処理を行うことを特徴とする前記(1)記載のポジ型感光性平版印刷版の作製方法。

(3) 蒸気処理後、更に乾燥を行うことを特徴とする前記(1)または(2)記載のポジ型感光性平版印刷版の作製方法。

【0012】本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法は、支持体上に感光層塗布液を塗布・乾燥後、60秒以内の蒸気付与処理を行うことにより、赤外線レーザ記録方式に適合し、経時安定性、即ち保存性、耐傷性等の現像前の状態が安定なものとなり、画像形成時の現像の

際、感光層露光部の溶解性が良く、現像許容性に優れ、良好な画像を形成し得るポジ型感光性平版印刷版を得ることができる。その理由である作用機構は、推測の域をないが、蒸気付与処理（蒸気処理ともいう）により、光熱変換物質及びフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質が水分によつて安定した状態となり、アルカリ現像液に対する溶解性が変化するものと考えられる。なお、本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法は、従来技術に示した特開2001-133965号公報におけるポジ型感光性平版印刷版、その製造方法に比較して、効率よく連続製造が可能であり、生産性が高く、コスト面で有利な製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法について詳細に説明する。本発明におけるポジ型感光性平版印刷版の作製方法は、支持体上に感光層塗布液を塗布・乾燥後、60秒以内の蒸気付与処理を行うことを特徴とする。本発明の蒸気付与処理は、図1に配置図で示すように、感光層塗布機の乾燥部2の下流側位置に設けられた、水分付与手段（蒸気付与装置ともいう）3により行われ、塗布機に直結したオンライン工程で実施される。従って、通常の乾燥部2を通過して搬送される平版印刷版用原版の連続シートに対して水分を付与するため、効率よく水分を付与したポジ型感光性平版印刷版の連続製造が可能であり、生産性が高い作製方法であることが特徴である。

【0014】前記蒸気付与装置は水蒸気をノズルから版面へ直接当てるように構成されるものであるが、水蒸気発生手段は特に限定するもではなく、種々の加熱方法で水を水蒸気に変換する手段を適用することができる。蒸気処理が60秒を超えると、版面への水分が過剰となり、ローラーや表面との接着の問題があり不適である。また、感光層中に水分があると、経時での現像性変化が起りやすくないため、蒸気処理後、更に乾燥を行うことが好ましい。蒸気処理における、蒸気圧は500～2000mmAqの範囲が好ましく、より好ましくは800～1200mmAqの範囲である。

【0015】本発明において、ポジ型感光性平版印刷版の感光層を構成するポジ型感光性組成物は、画像露光光源の主として近赤外領域の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質を必須成分とする。ここで、この光熱変換物質としては、吸収した光を熱に変換し得る化合物であれば特に限定されないが、波長域650～1300nmの一部又は全部に吸収帯を有する光吸收色素が特に有効である。これらの光吸收色素は、前記波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感應せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては感光性組成物を変性させる作用のない化合物である。

【0016】また感光層は、水不溶性且つアルカリ可溶

性樹脂を含有する。以下、本発明の製版方法が適用される平版印刷版用原版の各構成成分について説明する。

【光熱変換物質】本発明において、感光層に用いられる光熱変換物質は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、光熱変換物質として知られる種々の染料を用いることができる。

【0017】本発明に係る光熱変換物質としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチソニン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0018】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチソニン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英國特許434、875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0019】また、染料として米国特許第5,156,

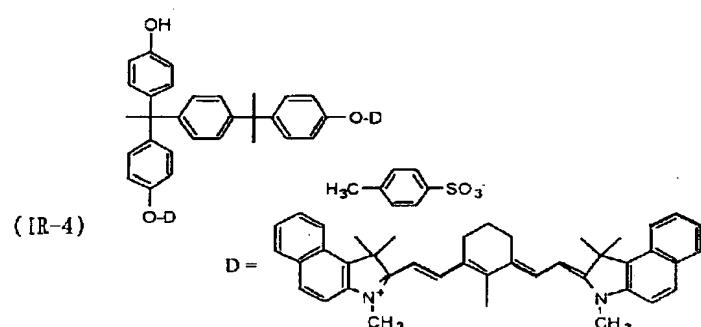
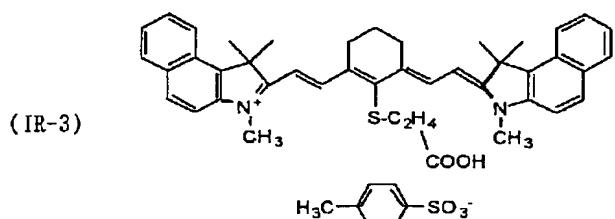
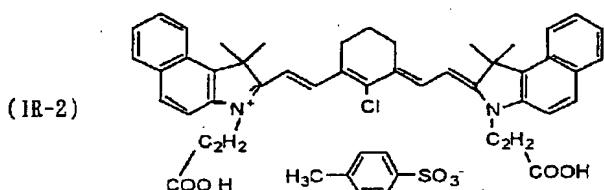
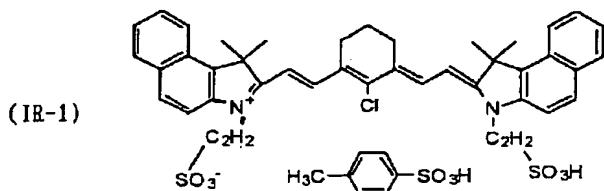
938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、特に好ましく用いられる。

【0020】感光層に用いられる光熱変換物質で特に好ましいものとして米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近光熱変換物質を挙げることができる。該色素はアルカリ可溶性樹脂と非常に強い相互作用を示し、感光層の未露光部耐アルカリ現像液性において優れる。感光層の光熱変換物質の添加量は感光層重量に対し、3～50%であり、好ましくは5～40%、更に好ましくは8～35%である。光熱変換物質の添加量が3%未満であると感度が低くなり、また50%を超えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなる。

【0021】以下に光熱変換物質の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

【化1】



【0023】 [アルカリ可溶性高分子] 本発明において、感光層に使用される水不溶性且つアルカリ水溶性の高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）とは、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る高分子層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。本発明の感光層に使用されるアルカリ可溶性高分子は、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、(3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0024】 (1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレ

ゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（m-、p-、又はm-/p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0025】 フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられ

る。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合重合体を併用してもよい。

【0026】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

【0027】(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0028】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0029】更に、本発明のアルカリ可溶性高分子化

物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0030】本発明において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラヂチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0031】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共に重合させるモノマー成分としては、下記(m1)~(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0032】(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリラミド、N-アセチルメタクリラミド、N-プロピオニルメタクリラミド、N-(p-クロロベンジル)メタクリラミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0033】アルカリ水可溶性高分子化合物としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やビロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0034】また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合体が挙げられる。

【0035】アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0036】本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重

量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものである。また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好ましい。

【0037】これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせて使用してもよく、前記感光層全固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子の添加量が30重量%未満であると感光層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0038】【その他の成分】前記ポジ型感光層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上、及び表面硬度の向上を図る点では好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

【0039】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Polym. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141

(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。オニウム塩のなかでも、表面硬度の向上の点からジアゾニウム塩及びアンモニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のもの、特に好適なアンモニウム塩としては特願2001-029890号記載のものがあげられる。

【0040】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0041】表面硬度を0.50GPa以上にする手段としてオニウム系溶解抑制剤、好ましくはアンモニウム系溶解抑制剤を用いる場合、添加量は上部感光層の1~15重量%、好ましくは3~10重量%である。単層型の感光層に本方法を適応すると感光層の感度が著しく低下し現実的ではないが、アルカリ可溶性樹脂を有する下層との組合せにおいては、感度を低下させることなく上部感光層へ所定の溶解抑制剤の添加を行うことができる。しかし、添加量が15重量%を超えると重層系においても感度低下の懸念がある。

【0042】また、画像のディスクリミネーション（疎水性／親水性の識別性）の強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号公報に記載されているような、分子中に炭素数3~20のパフルオロアルキル基を2又は3個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。このような化合物は、下層、上部感光層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部

に位置する感光層に含有させることである。添加量としては、感光層材料中に占める割合が0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0043】本発明における印刷版材料中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、U.S. 6,117,913号公報に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルなどを挙げることが出来る。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.1~10重量%。より好ましくは0.5~5重量%である。

【0044】また、本発明における感光層中には、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、リン酸基を挙げることが出来る。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げることが出来る。このような化合物の添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.05~5重量%。より好ましくは0.1~3重量%である。5%より多いと各層の現像液に対する溶解性が増加してしまい、好ましくない。

【0045】また、本発明においては、感光層の溶解性を調節、感光層の表面硬度を上げる目的で前述したもの以外の種々の溶解抑制剤を含んでもよい。それら溶解抑制剤としては、特開平11-119418号公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられる。このような化合物の添加量として好ましいのは、層を構成する材料中に占める割合が0.05~20重量%。より好ましくは0.5~10重量%である。

【0046】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ビロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンジフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンジフェノン、4-ヒドロキシベンジフェノン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン

酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3、4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-オクタノン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層を構成する材料中に占める割合は、0.05～2.0重量%が好ましく、より好ましくは0.1～1.5重量%、特に好ましくは0.1～1.0重量%である。

【0047】本発明における感光層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るために焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフチノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物があり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0048】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C1145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～1.0重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリ

ル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシリ、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0049】本発明の方法が適用される平版印刷版用原版の感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

【0050】感光層を塗布する場合の溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～5重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光層は0.5～3.0g/m²であることが好ましく、塗布量が0.5g/m²未満であると被膜特性が低下し、3.0g/m²を超えると感度が低下する傾向にある。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0051】塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明における感光層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、下層或いは上部感光層全固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0052】【支持体】本発明に使用される平版印刷版用原版の支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカ

ーボネット、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0053】本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的の安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。

【0054】本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精鍊技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0055】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えは界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えは、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、磷酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。これらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0056】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間

10秒～5分の範囲であれば適當である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート(例えはケイ酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0057】本発明の方法により作製されるポジ型感光性平版印刷版は、支持体上に感光層を設けたものであるが、必要に応じて支持体と感光層との間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えは、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0058】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは

2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²よりも大きくても同様である。

【0059】上記のようにして作製されたポジ型感光性平版印刷版は、画像様に露光され、その後、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0060】本発明の方法によって作製されるポジ型感光性平版印刷版の現像液および補充液としては、従来から知られているアルカリ水溶液を使用すればよい。該現像液及び補充液に適用可能な公知のアルカリ水溶液に用いられるアルカリ化合物としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-オーブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開

昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0061】更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版用原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0062】上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0063】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0064】本発明に係る平版印刷版用原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要的画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要的画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不需要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不需要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0065】以上のようにして本発明の製版方法により

得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0066】整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²(乾燥重量)が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー(たとえば富士写真フィルム(株)より販売されているバーニングプロセッサー:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0067】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この

(感光液A)

光熱変換物質：インドール系色素(日本化薬社製、「CY-10」下記)	4重量部
アルカリ可溶性有機高分子物質：フェノール/m-クレゾール/p-クレゾール =50/30/20(モル比)の混合フェノールをホルムアルデヒドで重縮合したノボラ	
ツク樹脂(Mw9400、住友デュレス社製、「SK-188」).....100重量部	
溶解抑制剤：ポリエチレングリコール(東邦化学工業社製、「PEG #2000」)	4重量部
現像性改良剤：1,2-シクロヘキサンジカルボン酸.....5重量部	
溶媒：メチルセロソルブ.....1000重量部	

【0070】

(感光液B)

光熱変換物質：インドール系色素(日本化薬社製、「CY-10」下記)	4重量部
アルカリ可溶性有機高分子物質：フェノール/m-クレゾール/p-クレゾール =50/30/20(モル比)の混合フェノールをホルムアルデヒドで重縮合したノボラ	
ツク樹脂(Mw9400、住友デュレス社製、「SK-188」).....100重量部	
溶解抑制剤：クリスタルバイオレットラクトン.....10重量部	
添加剤1：サイメル300(三井サイテック(株)製).....10重量部	

様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1～10、比較例1～7】

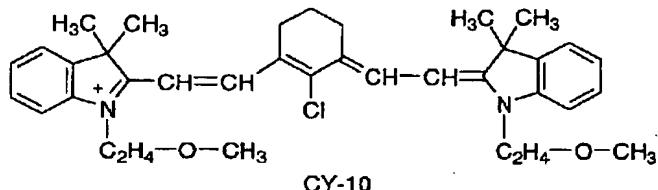
〈感光性平版印刷版A、Bの作製〉アルミニウム板(厚さ0.24mm)を、3重量%水酸化ナトリウム浴中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、12g/リットルの濃度の塩酸浴中で25℃、80A/dm²の電流密度で10秒間電解エッチング処理を行い、水洗後、10g/リットルの濃度の水酸化ナトリウム浴中で50℃で3秒間デスマット処理し、水洗後、30重量%硫酸浴中で30℃、10A/dm²の電流密度で15秒間陽極酸化処理を行った。更に、90℃、pH9にて熱水封孔処理し、水洗、乾燥して平版印刷版支持体用のアルミニウム板を作製した。得られたアルミニウム板支持体表面に、下記感光液Aをワイヤーバーを用いて塗布し、表1記載の乾燥後の工程条件を用い、乾燥膜厚が2.5g/m²のポジ型感光性組成物層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した(実施例1、2及び比較例1、2)。同様に、下記感光液Bをワイヤーバーを用いて塗布し、表1記載の乾燥後の工程条件を用い、乾燥膜厚が1.8g/m²のポジ型感光性組成物層(感光層)を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した(実施例3、4及び比較例3、4)。

【0069】

添加剤2：シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸 5重量部
 添加剤3：テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット 4重量部
 溶媒1：メチルセロソルブ 720重量部
 溶媒2：エチルセロソルブ 180重量部

【0071】

【化2】



【0072】〈感光性平版印刷版Cの作製〉厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400×250のバニスー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45°Cの25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密

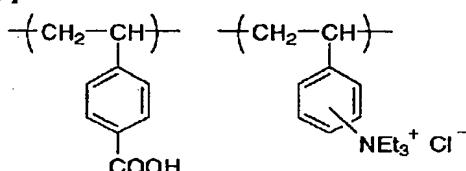
度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90°Cで1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m²であった。得られた基板に以下の感光液Cを塗布し、表1記載の乾燥後の工程条件を用い、乾燥膜厚が1.9g/m²のポジ型感光性組成物層(感光層)を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した(実施例5、6及び比較例5)。

【0073】

0.3g
100g
1g

【0074】

【化3】



【0075】

(感光液C)

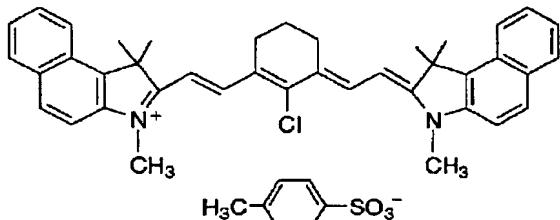
・m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量7500 、未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.75g
・ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ポリブロピレングリコール(Mw=1000)/2,2-ビスヒドロキシメチルブロピオン酸の縮合物(80:20:20:80モル比)	0.05g
・光熱変換物質(シアニン染料A)	0.04g
・p-トルエンスルホン酸	0.002g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.05g
・ビクトリアピュアブルーB OHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015g
・2,4,6-トリス(ヘキシルオキシ)ベンゼンジアゾニウム-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンジフェノン-5-スルホネート	0.01g
・マグネシウム(II)アセチルアセトネート	0.02g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
・γ-アーブチルラクトン	8g

- ・メチルエチルケトン
- ・1-メトキシ-2-プロパノール

7 g
7 g

【0076】

【化4】



シアニン染料A

【0077】〈感光性平版印刷版Dの作製〉厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミースー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の2.5%水酸化

(下部感光層用塗布液D1)

・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル /メタクリル酸メチル(36/34/30:重量平均分子量50000)	1.896 g
・クレゾールノボラック(m/p=6/4、重量平均分子量4500、残存モノマー0.8wt%)	0.237 g
・光熱変換物質(シアニン染料A)	0.109 g
・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
・無水テトラヒドロフタル酸	0.190 g
・p-トルエンスルホン酸	0.008 g
・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0.05 g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、大日本インキ工業(株)製)	0.035 g
・メチルエチルケトン	26.6 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	13.6 g
・γ-ブチロラクトン	13.8 g

【0079】

[上部感光層用塗布液D2]

・m,p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、重量平均分子量4500、未反応クレゾール0.8重量%含有)	0.237 g
・光熱変換物質(シアニン染料A)	0.047 g
・ステアリン酸ドデシル	0.060 g
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート	0.030 g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、大日本インキ化学工業(株)製)	0.110 g
・フッ素系界面活性剤(メガファックMCF312(30%)、大日本インキ工業(株)製)	0.120 g
・メチルエチルケトン	15.1 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7.7 g

【0080】〈感光性平版印刷版Eの作製〉感光性平版

ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、上記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で30秒乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m²であった。得られた基板に以下の下層用塗布液D1を塗布量が0.85g/m²になるよう塗布したのち、140℃で50秒間乾燥し、その後、上層用塗布液D2を塗布量が0.15g/m²になるよう塗布したのち、表1記載の乾燥後の工程条件を用い、2層型感光層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した(実施例7、8及び比較例6)。

【0078】

印刷版Dと同じ基板に以下の塗布液Eを塗布量1.0g

/m²になるよう塗布したのち、表1記載の乾燥後の工程条件を用い、るポジ型感光性平版印刷版を得た（実施例

9、10及び比較例7）。

【0081】

〔感光液E〕

- ・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル
/メタクリル酸メチル(35/35/30:重量平均分子量50000)
1.896g
- ・クレゾールノボラック(m/p=6/4、重量平均分子量4500、残存モノマー0.8wt%)
0.332g
- ・光熱変換物質(シアニン染料A)
0.155g
- ・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン
0.063g
- ・無水テトラヒドロフルタル酸
0.190g
- ・p-トルエンスルホン酸
0.008g
- ・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの
0.05g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、大日本インキ工業(株)製)
0.145g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックMCF312(30%)、大日本インキ工業(株)製)
0.120g
- ・メチルエチルケトン
26.6g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール
13.6g
- ・γ-ブチロラクトン
13.8g

【0082】(現像許容性の評価)上記感光性平版印刷版をレーザー露光機(Creo社製、Trendsetterで200mJ/cm²で露光した後、アルカリ性現像液D P-4(富士フィルム社製、ポジ型平版用)を7倍希釈し、28°Cで5秒間ごと120秒までの現像を行い露光部が全

て溶解する時間からレーザの未露光部(ベタ部)が10%溶解する時間までを測定し、その差をとった。その結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

表1

感光層		後工程						現像許容性(秒)	生産性(注2)	経時安定性(注3)		
		連続処理			後加熱工程							
		蒸気温度	蒸気圧力	時間	乾燥(注1)	温度	湿度	時間				
実施例1	A	100°C	1000mmAq	10秒	なし	-	-	-	30	○ △		
実施例2	A	100°C	1000mmAq	10秒	有り	-	-	-	40	○ ○		
実施例3	B	100°C	1000mmAq	10秒	なし	-	-	-	15	○ △		
実施例4	B	100°C	1000mmAq	10秒	有り	-	-	-	30	○ ○		
実施例5	C	100°C	1000mmAq	10秒	なし	-	-	-	10	○ △		
実施例6	C	100°C	1000mmAq	10秒	有り	-	-	-	20	○ ○		
実施例7	D	100°C	1000mmAq	10秒	なし	-	-	-	20	○ △		
実施例8	D	100°C	1000mmAq	10秒	有り	-	-	-	20	○ ○		
実施例9	E	100°C	1000mmAq	10秒	なし	-	-	-	20	○ △		
実施例10	E	100°C	1000mmAq	10秒	有り	-	-	-	20	○ ○		
比較例1	A	-	-	-	-	55°C	0.037kg/kg'	10時間	38	✗ △		
比較例2	A	-	-	-	-	-	-	-	なし	○ ✗		
比較例3	B	-	-	-	-	60°C	0.049kg/kg'	24時間	10	✗ △		
比較例4	B	-	-	-	-	-	-	-	なし	○ ✗		
比較例5	C	-	-	-	-	-	-	-	なし	○ ✗		
比較例6	D	-	-	-	-	-	-	-	10	○ ✗		
比較例7	E	-	-	-	-	-	-	-	10	○ ✗		

注1) 蒸気吹きつけ処理の後に100°C10秒の乾燥を行うかどうか。

注2) 後工程の時間が短いほど良いと判断。

注3) 40°C下にプレートを一週間放置後、現像許容性の評価を行い、露光部の溶解時間の変化が少ない(10%以下)ものを○、多いもの(20%以上)を✗、その間のものを△とした。

【0084】表1から明らかなように、本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法による各実施例は、優れた

現像許容性と効率の良い生産性が得られることが確認された。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法は、支持体上に感光層塗布液を塗布・乾燥後、60秒以内の蒸気付与処理を行うことにより、赤外線レーザ記録方式に適合し、経時安定性、即ち保存性、耐傷性等の現像前の状態が安定なものとなり、画像形成時の現像許容性に優れ、良好な画像を形成し得るポジ型感光性平版印刷版を得ることができる。なお、本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法は、蒸気付与処理において効率よく連続処理によるものであり、生産性が高く、コスト面で有利な製造方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポジ型感光性平版印刷版の作製方法に適用される塗布機の塗布・乾燥部での感光層塗布乾燥物の排出側近傍に水蒸気発生手段を備えた乾燥部～巻取り部の配置図である。

【符号の説明】

- 2 乾燥部
- 3 蒸気付与部
- 4 乾燥部（選択的）
- 5 巷取り部

【図1】

